

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 57072266  
PUBLICATION DATE : 06-05-82

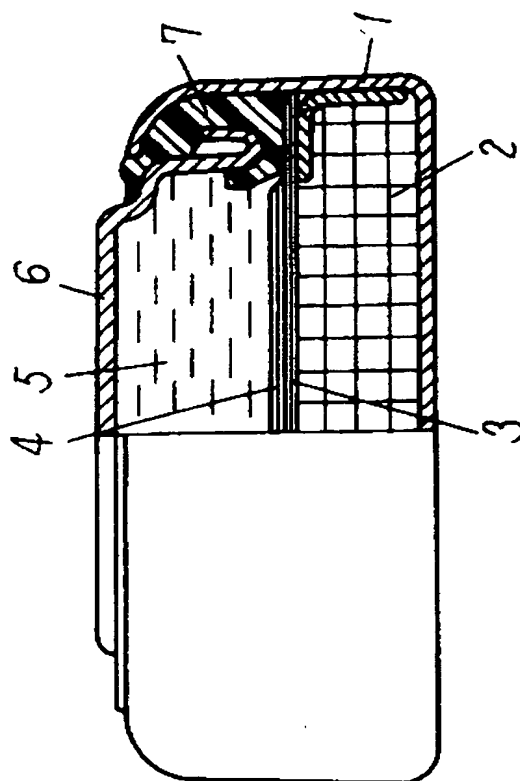
APPLICATION DATE : 23-10-80  
APPLICATION NUMBER : 55149225

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : SHIRAI IWAO;

INT.CL. : H01M 4/50 H01M 4/06

TITLE : ALKALINE MANGANESE BATTERY



**ABSTRACT :** PURPOSE: To enhance the strong-load discharge characteristic, and increase the discharge capacity of an alkaline manganese battery by using a positive electrode prepared by adding given amounts of  $\gamma$ -nickel oxyhydroxide and a conductive matter to  $\gamma$ -manganese dioxide used as an active material before the mixture is molded.

CONSTITUTION: A molded positive mixture 2, a separator 3, an electrolyte holding material 4 and a gel-like negative zinc electrode 5 are placed in a positive case 1. After that, a sealing plate 6 also serving as a negative terminal is placed on the electrode 5, with an insulating gasket 7 interposed between the case 1 and the plate 6, to seal the battery, thereby constituting a button-type alkaline manganese battery. The molded positive mixture 2 principally consists of  $\gamma$ -manganese dioxide used as a positive active material, and contains 5~30wt% of  $\gamma$ -nickel oxyhydroxide. In addition, the mixture 2 contains a given amount of a conductive material such as micro graphite powder or micro nickel metal powder.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—72266

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 4/50  
4/06

識別記号

庁内整理番号  
2117—5H  
6821—5H

⑭ 公開 昭和57年(1982)5月6日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ アルカリマンガン電池

⑯ 特 願 昭55—149225

⑰ 出 願 昭55(1980)10月23日

⑱ 発 明 者 伊東良一  
門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑲ 発 明 者 百瀬敬吾  
門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑳ 発 明 者 沢井忠  
門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

㉑ 発 明 者 白井巖  
門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

㉒ 出 願 人 松下電器産業株式会社  
門真市大字門真1006番地

㉓ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外 1 名

明 細 書

1、発明の名称

アルカリマンガン電池

2、特許請求の範囲

陽極に二酸化マンガン、陰極に亜鉛粉末、電解液に中性アルカリを用いたアルカリ電池において、前記陽極は $\gamma$ -二酸化マンガンを主剤とし、これに合剤総量の5〜30重量%の $\gamma$ -オキシ水酸化ニッケルと所定量の導電性物質を混合した合剤成型体からなることを特徴とするアルカリマンガン電池。

3、発明の詳細な説明

本発明はアルカリマンガン電池の改良に関し、開路電圧の上昇と内部抵抗の減少による強負荷放電特性の向上及び放電容量の増加を図ることを目的とするものである。

アルカリマンガン電池は、主に筒形のタイプあるいはボタン型のタイプが作られている。最近、価格が比較的安定していて安価なアルカリマンガン電池が見直されており、電卓用、カメラ用、ラ

イター用を主として、精密電子機器の電源として広く用いられるようになってきた。

アルカリマンガン電池は通常、 $\gamma$ -二酸化マンガン(以下 $\gamma$ - $MnO_2$ という)を主剤とし、これに導電性物質として微粉リン状黒鉛を混合し、圧縮成形して陽極合剤を形成している。この陽極合剤は、一般に鉄にニッケルメッキしたケース底部に圧着され、電解液を吸液させた後、その上に耐アルカリ性のセパレータ、および電解液合液材を配置する。その上部にさらに陰極体として、亜鉛粉末中に増粘剤を均一に分散し、電解液を吸液させたものを配する。

この陰極体は、一般には封口体を兼ねた陰極集電容器に入れられている。さらに陽極ケース上部を、プラスチック製のガスケットを介して内方に折り曲げ圧縮して電池を構成する。

しかし、従来の製法によるものでは、陽極活物質として $\gamma$ - $MnO_2$ を単独で用いるため、 $\gamma$ - $MnO_2$ の特徴として保存時における開路電圧の劣化が起こり、放電維持電圧を下げるため、強負荷

## 特開昭57- 72266 (2)

時に於ける放電持続時間を著しく減少させていた。

また従来これを改良するため、 $\text{Ag}_2\text{O}$ の添加による開路電圧の上昇が試みられたが、その効果が少いばかりでなく、陽極合剤の多孔度の減少による内部抵抗の上昇が起こったため、強負荷時における放電特性の向上は充分なものではなかった。

また、アルカリマンガン電池がその低コストの故に電卓用、カメラ用、ライター用の電源として銀電池にかわるにつれて、従来の銀電池により近い高電気容量のアルカリマンガン電池が望まれるようになってきた。

本発明者らはアルカリマンガン電池の開路電圧の上昇と内部抵抗の減少による強負荷放電特性の向上及び放電容量の増加を種々検討した結果、 $\gamma\text{-MnO}_2$ を主剤とし、これに $\gamma$ -オキシ水酸化ニッケル（以下 $\gamma\text{-NiO(OH)}$ という）を合剤総量の5～30重量%混合し、さらに導電性物質として炭粉黒鉛もしくは金属ニッケル微粉末を必要量混合して成型したものを陽極とすることが最適であることを見出した。

表-2

$\gamma\text{-NiO(OH)}$ の添加量	成型圧力	成型条件
10wt%	18Kg/cm <sup>2</sup>	秤取量600mg (リン状黒鉛10wt%含む) 直径10.9mm 高さ2.35mm
30wt%	22Kg/cm <sup>2</sup>	
50wt%	30Kg/cm <sup>2</sup>	
70wt%	88Kg/cm <sup>2</sup>	

本発明者らはこれまでに陽極合剤の多孔度と内部抵抗との関係から、内部抵抗を低く抑えるためには、陽極合剤の多孔度を約30%前後にすることが好ましいことを見出し、そのためには成型圧力を約20Kg/cm<sup>2</sup>以下にすることが望ましいことを確認している。従って表-2からすると $\gamma\text{-NiO(OH)}$ の添加量は30重量%以下が適していることがわかる。

さらに陽極合剤に水性アルカリ電解液を注液し、含浸させると、 $\gamma\text{-NiO(OH)}$ の添加量が多いもの程陽極合剤の崩壊が起こり、陽極合剤成型体として用をなさないことが判明した。この $\gamma\text{-NiO}$

$\gamma\text{-NiO(OH)}$ を添加することによって、開路電圧は上昇し、かつ内部抵抗は減少するが、添加量が5重量%よりも少ないとその効果は小さい。表-1に $\gamma\text{-NiO(OH)}$ の添加量と電池の開路電圧と内部抵抗の変化の関係を示した。

表-1

$\gamma\text{-NiO(OH)}$ の添加量	開路電圧	内部抵抗
1wt%	1.59(V)	2.3( $\Omega$ )
2wt%	1.61(V)	1.5( $\Omega$ )
5wt%	1.64(V)	1.4( $\Omega$ )
10wt%	1.67(V)	1.4( $\Omega$ )

逆に $\gamma\text{-NiO(OH)}$ の添加量が増えるにしたがって同一重量の陽極合剤を同一寸法に成型する際の成型圧力が上昇していく。その関係を表-2に示した。

(以下 余 白)

(OH)添加量と注液時における陽極合剤の崩壊率との関係を表-3に示した。

表-3

$\gamma\text{-NiO(OH)}$ の添加量	陽極合剤崩壊率
10wt%	0% (0/100)
20wt%	2% (2/100)
30wt%	11% (11/100)
50wt%	100% (100/100)

従って工業的には $\gamma\text{-NiO(OH)}$ の添加量を30重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下に制御することは極めて重要な意味を持っている。

以下本発明の具体的な実施例を示す。

$\gamma\text{-MnO}_2$  75gに $\gamma\text{-NiO(OH)}$  10g、さらにリン状黒鉛粉末15gを混合し均一化した後、600mgを秤取し、20Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で陽極集電体を兼ねた金属容器中に直径10.9mm、厚さ2.35mmに成型する。この陽極合剤に濃度45重量%の水性アルカリ電解液を40μl吸液させる。第1図

表-4

電池	初 期	6カ月後	1年後
A	1.67(V) 1.4 ( $\Omega$ )	1.65(V) 1.7 ( $\Omega$ )	1.62(V) 1.8 ( $\Omega$ )
B	1.67(V) 2.5 ( $\Omega$ )	1.55(V) 2.7 ( $\Omega$ )	1.53(V) 2.6 ( $\Omega$ )

以上のように本発明によれば、開路電圧の上升と内部抵抗の減少による強負荷放電特性の向上及び放電容量の増加がなされたアルカリマンガン電池を得ることができる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例におけるボタン型アルカリマンガン電池の半断面図、第2図は510 $\Omega$ 連続放電特性を示す図、第3図は15K $\Omega$ 連続放電特性を示す図である。

1 ……陽極容器、2 ……陽極合剤成型体、  
3 ……セパレータ、4 ……電解液含浸材、5  
……ゲル状亜鉛陰極、6 ……封口板。

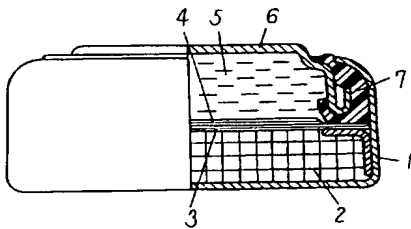
に示す如く陽極容器1内の陽極合剤成型体2上に耐アルカリ性のセパレータ3と耐アルカリ性繊維からなる電解液含浸材4を置き、その上に亜鉛粉末に電解液を注液しゲル化してなるゲル状亜鉛陰極5を配置し、陰極端子を兼ねた封口板6をおく。この封口板6の周辺には合成樹脂からなる絶縁ガスケット7をとりつけこのガスケット7を介して陽極容量1の上部を内方にカールし密封口してボタン型アルカリマンガン電池を試作した。なおタイプはLR44型(直径11.6mm、高さ5.4mm)とした。

この試作電池Aの20℃における510 $\Omega$ 連続放電時の放電維持電圧(1.0Vカット)の変化を第2図に示す。従来品Bと比較して本発明品Aの効果は顕著である。

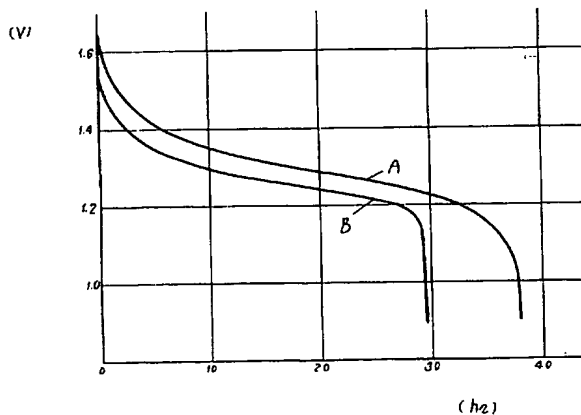
また15K $\Omega$ 連続放電時の放電維持電圧(1.0Vカット)の変化も第3図に示した。この図から放電容量の差が明らかである。

またこのA、B両電池の開路電圧・内部抵抗については表-4に示した。

第 1 図



第 2 図



第 3 図

